

Process for producing microporous powders and membranes

Patent Number: US4968733

Publication date: 1990-11-06

Inventor(s): MUELLER HEINZ-JOACHIM (DE); WECHS FRIEDBERT (DE)

Applicant(s): AKZO NV (NL)

Requested Patent: JP2263844

Application Number: US19890401854 19890901

Priority Number(s): DE19883829766 19880901

IPC Classification: C08J9/28

EC Classification: B01D67/00F10, B01D67/00H10D, B01D71/68, C08J3/14, C08J9/28

Equivalents: AU4099789, AU617213, DE3829766, EP0357021, A3, B1, ES2046410T, JP2907883B2

Abstract

A process produces microporous powders or shaped articles, in particular membranes in the form of flat films, tubular films or hollow fibers, which may be used for controlled release of an active compound, for dialysis, gas separation, ultrafiltration or microfiltration, from polyvinylidene fluoride and/or polyphenylene sulfide and/or polysulfone and/or polyacrylonitrile and/or ethylene/vinyl alcohol copolymer and/or ethylene/chlorotrifluoroethylene copolymer and/or polyethersulfone and/or polyether-imide and/or polymethyl methacrylate and/or polycarbonate and/or cellulose triacetate. The process utilizes phase separation by means of thermally induced triggering or triggering induced by a non-solvent of a solution of the polymer in a mixture containing epsilon -caprolactam as the essential dissolving constituent. The solution may be formed before the phase separation is triggered.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Atty Docket No: 5868-017
Serial No.:
Reference: AE

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-263844

⑬ Int. Cl. 5
 C 08 J 9/28
 B 01 D 61/14
 67/00

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)10月26日

8517-4F
 8014-4D
 7824-4D※

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全10頁)

⑮ 発明の名称 微孔性粉末または成形体の製造方法、限外ないし精密滤過の方法及び作用物質放出の規制方法

⑯ 特 願 平1-224747

⑰ 出 願 平1(1989)9月1日

優先権主張 ⑯ 1988年9月1日 ⑯ 西ドイツ(DE) ⑯ P3829766.3

⑱ 発明者 フリートベルト・ヴェー ドイツ連邦共和国ヴエルト・バイエルンシュトラーセ 26
 クス

⑲ 発明者 ハインツ・ヨアヒム・ ドイツ連邦共和国ヴエルト・ザングト・マルテン・シュトラーセ 2

ミュラー

マルテン・シュトラーセ 2

⑳ 出願人 アクゾ・エヌ・ヴェー オランダ国アルンヘム・ヴエルバーヴエーグ 76

㉑ 代理人 井理士 矢野 敏雄

外1名

最終頁に続く

明細書

1 発明の名称

微孔性粉末または成形体の製造方法、限外ないし精密滤過の方法及び作用物質放出の規制方法

2 特許請求の範囲

1. ポリフッ化ビニリデン及び/またはポリフエニレンスルフイド及び/またはポリスルホン及び/またはポリアクリルニトリル及び/またはエナレンビニルアルコール共重合体及び/またはエナレン・クロルトリフルオルエナレン共重合体及び/またはポリエーテルスルホン及び/またはポリエーテルイミド及び/またはポリメチルメタクリレート及び/またはポリカーボネート及び/またはセルローストリアセテートから熱誘導または非熱誘導レリースを用いた相分離法による微孔性粉末または成形体の製造法において、おもに再びかす成分として、-カブロラクタムを含む混合物でポリマーの溶液を製造し、該溶液を成

形して相分離を起すことを特徴とする微孔性粉末または成形体の製造方法。

- 前記混合物が、-カブロラクタム少なくとも10重量%を含む請求項1記載の製造方法。
- 前記混合物が、-カブロラクタム20-65重量%を含む請求項2記載の製造方法。
- 前記ポリマーの溶解を60-240℃の温度で行う請求項1から3までのいずれか1項記載の製造方法。
- 固相への移行が通常冷却後自動的に前記溶剤混合物の結晶化により行う請求項1から4までのいずれか1項記載の製造方法。
- 前記相分離を非溶媒浴中で凝固により開始させる請求項1から4までのいずれか1項記載の製造方法。
- 請求項1から6までのいずれか1項記載に基づき膜を製造する方法において、-カブロラクタム、溶性溶剤及び非溶媒、場合により濃化剤及び助剤よりなり、かつ高濃度で前記ポリマーと均一な相を生成し、この均一な

相は低圧に冷却後は二つの別々の液相を生成する、溶液混合物を使用し、ポリマー及び溶液混合物からなる前記均一相を、ポリマーを固化し隔膜にする前に、先ず二つの液相への分離が生じるよりに冷却することを特徴とする膜の製造方法。

8. 請求項1から7までのいずれか1項記載の方法による膜を使用することを特徴とする透析の方法。
9. 請求項1から7までのいずれか1項記載の方法による膜を使用することを特徴とするガス分離の方法。
10. 請求項1から7までのいずれか1項記載の方法による膜を使用することを特徴とする、限外または精密通過の方法。
11. 請求項1から7までのいずれか1項記載の方法による差しき得られた微孔性粉末または成形体を使用することよりなる作用物質放出の規制方法。

3 発明の詳細な説明

からの固体隔膜が考えられるが、この場合は一般に、これらの製造には、またフィルム製造にも使用される前記ポリマーが適していることから出発すべきである。

フィルムはその使用目的に相応してガスまたは液体に対しては不透過性であるべきであるが、一方隔膜は隔膜を介して分離されている相の間の物質交換を可能にする。この透過性に関する要求は、浸透、透析、限外通過、電気透析等のように夫々の物質交換形式に従つて異なる。

隔膜生成は種々の方法で行うことができる。最も多くはそれは適当な溶剤中のポリマー溶液を介して行われる。

其の膜生成には蒸発または沈殿剤に要す(相分離)。また適切な系では相分離は冷却によつても行うことができ、其の際先ず溶剤濃厚液相及び溶剤希薄液相が生成し、これからさらに冷却することで該溶剤希薄液相が固化する(西ドイツ国特許出願公開第2737745号及び同第2833493号明細書)。

〔産業上の利用分野〕

本発明はポリフッ化ビニリデン及び/またはポリフェニレンスルファイド及び/またはポリスルホン及び/またはポリアクリルニトリル及び/またはエチレンビニルアルコール共重合体及び/またはエチレン・クロルトリフルオルエチレン共重合体及び/またはポリエーテルスルホン及び/またはポリエーテルイミド及び/またはポリメタルメタクリレート及び/またはポリカーボネート及び/またはセルローストリアセテートから熱誘導または非溶媒誘導レリースを用いた相分離法による微孔性粉末または成形体、特に平面フィルム、チューブ状フィルムまたは中空纖維の形の膜製造法に関する。

〔従来の技術〕

液相または気相を互に分離し、その際交換過程を可能にする分離壁を隔膜と称し、この場合これ自身は分離すべき相とは別の物質から構成される独特な相である。隔膜は液状または固体であつてよい。本発明の範囲では合成ポリマー

西ドイツ国特許第332763号による多孔を有する成形体の製造方法ではポリアミド-6、N-カブロラクタム及びポリエチレングリコール300からの混合物から多孔性ポリアミド-6中空纖維がすでに製造された。該成形は210℃のノズル温度で行われた。紡糸液は均一でうすい粘性であつて、このためロ字形冷却管に押出され、その中で、該ポリマー混合物が凝固の始まる時点まで、すなわち形状安定性開始まで受けける機械的荷重が僅少に保たれる。

Loeb-Souriragan法の場合はポリマー溶液注入後溶剤の成分を先ず蒸発させその後該ポリマーは非溶媒中に該溶液を浸すことにより固化される。従つてこのためには低沸点溶剤が必要である。公知の隔膜生成反応用溶剤としては一般に、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、アセトン、トリエチルホスフエート等のような非プロトン性溶媒または例えば酢酸または亜酸のような酸が使用され

る。

ポリマー溶液の適切な組成によつて考慮した物質交換形に対し所望の膜形が得られる。

〔発明が解決しようとする課題〕

従つて本発明の課題は膜生成にできるだけ一般的に使用でき、十分に使い易い溶剤を見出すことであつた。また該溶剤はこれまで適当な方法ではまだ溶けない隔膜生成用ポリマーを解明し、並びに、ポリフタ化ビニリデン及び／またはポリフェニレンスルフイド及び／またはポリスルホン及び／またはポリアクリルニトリル及び／またはエチレンビニルアルコール共重合体及び／またはエナレン・クロルトリフルオルエチレン共重合体及び／またはポリエーテルスルホン及び／またはポリエーテルイミド及び／またはポリメチルメタクリレート及び／またはポリカーボネット及び／またはセルローストリアセテートから熱導導または非導導レリースを用いた相分離法による微孔性粉末または成形体特に平面フィルム、チューブ状フィルムまたは

・カブロラクタムは、温度260～270°Cで水の存在で閉環してポリアミド-6へ重付加することを除けば、酸素排除下では熱的に安定である。ポリアミド-6用のモノマーとしてのその用途から・カブロラクタムの特性は良く知られている。同様に水溶液から・カブロラクタムの回収も良く知られている。

・カブロラクタムは殆ど毒性のない物質である。・カブロラクタムを取扱う場合致しい味覚による苦痛及び・カブロラクタム粉末による可能性ある粘膜刺激を除いては反復の作用であつても何ら健康障害はないと見られている。良好な溶解度のために・カブロラクタムで生成した膜から残部は場合によつては完全に除去できる。

さらに溶剤の成分としては潛在溶剤、濃化剤、非溶媒及び助剤の成分が問題になる。潜溶剤とは本発明の範囲では隔膜を生成するポリマーをただよく溶かさないかまたは高濃度では溶かすような物質であると解されるべきである。この

は中空纖維の形の膜製造法を使用することも可能にした。

〔課題を解決するための手段〕

前記課題は本発明により、おもに溶かす成分として・カブロラクタムを含む混合物にポリマーを溶解し、該溶液を成形して相分離を開始せしむることにより合成ポリマーより膜を製造する方法によつて解決される。

前記ポリマーはコポリマーまたは前記記載のポリマーの混合物であつてもよい。

・カブロラクタムは約70°Cで接触する吸湿性の、268.5°Cの沸点(標準圧)を有する物質である。これは水や、例えはトルエン、イソブロパノール、グリセリン、ポリエチレングリコール、ブチロラクトン、ブロビレンカーボネット、アセチルアセテート、メチルエチルケトン、またはシクロヘキサンのような数多くの有機溶剤によく溶ける。これは大工業的にかなり広い範囲で製造されポリアミド-6・ポリマー用モノマーを生成しそのため割安で使い易い。

上記を潜在溶剤の例はブチロラクトンまたはブロビレンカーボネット、ポリアルキレングリコールであり、この場合これらは夫々のポリマーの溶解により異なる効果がある。

潜溶剤の量は使用されるポリマー及び目標とする隔膜形式に依る。溶液混合物に関するその成分は日々重量もまでになり得る。

濃化剤とは溶液の粘度を高めるような物質である。ここで考慮された溶液での濃化剤に対する例はポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステルで、この場合これらは最高で10重量%の量で添加される。

本発明の範囲内での非溶媒は各ポリマーの種類に従つて例えは水、グリセリン、トリアセタン、エナルラクテート、ジオクチルアジベート、ヒマシ油及びポリエチレングリコールである。これらは溶液混合物にたかだか、なおポリマーと均一な混合物を生成するような量で加えられる。

本発明の範囲内での助剤は常用の安定剤、核形成剤、ピグメント及び其の他のである。その成分子は溶液混合物の1重量%を上回らない。

有利にはポリマーの溶解は温度60-240°Cで行う。

有利には、-カブロラクタム20-65重量%を含む溶液混合物を使用し、溶解する。

中空纖維の中空の形成には一般の場合普通の内部液体を使用する。また該内部液体の各選択に従つてこれは本発明の場合に内壁に近接する帯域の構造にも影響を及ぼす可能性がある。その際加工温度、溶媒-非溶媒特性及び溶剤混合物との混合性は重大な役割を演ずる。

本発明の場合には、非溶媒蒸気で強く満された封囲気室中で成形された溶液を固相に移行させることが可能である。

この他に本発明の構成では、十分な滞留時間の際には過冷浴剤混合物の自発的結晶化により固相への移行を起すことも可能である。

固相への移行は一般には非溶媒浴中で成形さ

アミン、炭化水素、アルデヒド、ケトン、ニトリル、ニトロベンゼン、アルコール、フエノール、他の有機溶剤及び無機塩の水溶液に対して耐久性がある。200°C上部で始めてポリフェニレンスルフィドは例えは1-クロルナフタリンに溶ける。ポリフェニレンスルフィドは約260°Cまでの熱的負荷に対し安定である。

極端な化学的及び/または熱的負荷が生じる処なら何処でもポリフェニレンスルフィドは有利に使用される。

化学的及び熱的耐久性が問題になる他の場合には、ポリマーがポリスルホンである、本発明により製造された隔膜が使用できる。この場合に特にポリエーテルスルホンが非常に有利なポリマーである。さらに化学的に特に安定な、本発明による方法に適したポリマーはポリフタヒニリデン及びエテレン-クロルトリフルオルエテレンコポリマーである。

また本発明の対象は合成ポリマーからの本発明による隔膜を使用する限外膜過及び精密膜過

れた溶液の凝固によつて行われる。さらに本発明の構成では固相への移行は非溶媒浴中の凝固によつて行われ、この溶液の温度及び非溶媒の温度は40-60°Cである。

本発明の特別の実施態様では固相への移行は次のように行う。すなわち、-カブロラクタム、溶媒浴剤及び非溶媒、場合により濃化剤及び助剤からなり、高溫ではポリマーと共に均一な相を生成し、この均一な相は低温に冷却後は二つの別々の液相を生成する溶液を使用し、かつポリマー及び溶液混合物からなる前記均一相を、膜へのポリマーの固化を行う前に、先ず二つの液相に分解するよう冷却することにより行う。

ポリフェニレンスルフィドから微孔性粉末及び成形体はこれまでポリマーの難溶性のため製造することはできなかつた。本発明による方法は今や微孔性ポリフェニレンスルフィド製品の製造も可能とする。ポリフェニレンスルフィドはたいていの有機及び無機酸、アルカリ水溶液、

の方法である。限外膜過及び精密膜過は一定粒子の分離のための加圧式漏膜過に関する。限外膜過及び精密膜過のために文献に挙げられる粒度範囲は十分にカバーされる。ロバート E. ケステン (Robert E. Kesting) 著 "Synthetic Polymeric Membranes" (1971) Fig. 1.2 には隔膜分離法がそれに属する粒子の大きさと共に記載されている。これによれば限外膜過に対する範囲としては粒度は約 0.003 μm から 10 μm までで、精密膜過に対しては約 0.03 μm から約 20 μm までが該当する。

本発明による膜はその都度のポリマーにより、それが属性に保たる物質を溶剤混合物に含んでいない限りは、食料品分野に使用することができます。

本発明により製造された微孔性粉末及び成形体は有利に規制作用物質放出 (規制放出) に使用される。

【実施例】

本発明を以下の実施例にもとづき詳細に説明

する。

実施例 1

市販のポリエーテルスルホン (Victrex S 200 ICI 社) 1.5 重量部及びカブロラクタム / プテロラクトン / グリセリン重量比

4.5.8.7 : 4.5.8.7 : 8.2.6 からなる混合物 7.7.5 重量部ならびに液化剤ポリビニルピロリドン 7.5.1 重量部から約 110 °C で均一な粘性的の溶液を生成した (約 28 PaS / 20 °C) 。

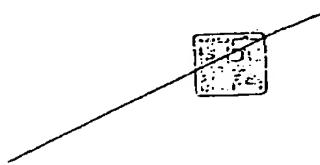
ガス抜き及び紡糸温度 40 °C に冷却の後この溶液から中空纖維ノグルを使用して液状の内部充填剤を使用して種々の壁厚を有する中空纖維を押出成形し、直に温度 40 °C に温度調節した水浴中で固化した。水浴中で約 10 ~ 15 秒の滞留時間の後中空纖維は安定した。溶剤の抽出は 80 °C の温水で洗浄して行つた。約 50 °C での乾燥の前にイソプロピルアルコールで抽出を行つた。

種々の毛管寸法の顕微鏡的検査によれば、全ての変更形において膜の外側で太さ約 50 ~

1.00 mm の細孔の外部に向つて開いた構造で、これは膜の中心に向つて増加する大きい孔の組織に移行することが示された。中空内面に対しては空胞は再び密になり、開放孔の内部表面を形成していた。

第 1 図は得た膜の走査形電子顕微鏡写真で、A は該膜の切断面 (× 350) 、B は該膜の内壁表面 (× 5000) 、C は該膜の外壁表面 (× 5000) 、D は該膜の内部 (× 5000) 、E は該膜の外部 (× 5000) を示す。

図 1 には種々の壁厚を有する種々の中空纖維の透過率を対照させてある。



実施例 2

実施例 1 に使用したポリエーテルスルホン 1.1.2.5 重量部及び市販のスルホン化したポリエーテルスルホン 3.7.5 重量部からの混合物をカブロラクタム / プテロラクトン / グリセリン (重量比 4.8 : 4.8 : 6) に溶かした。その他は実施例 1 に記載の方法により製造した中空纖維は直ぐに水にぬれるものであつた。これらは例えばアルコールで親水性化することなく水性または他の親水性媒体の通過に使用することができる。

実施例 3

実施例 1 により製造したポリマー溶液を室温でリバースロールコーティング (Reverse - Roll - Coater) を使用して支持帶上に敷布し直接 50 °C の温い水浴中で固化した。できた平面状膜を水中で洗浄し 90 ~ 40 °C で乾燥した。

前記水にぬれ得る平面状膜は次の試験値を示した。

膜厚さ

0.15 mm

表 1

寸法	膜厚			水透過率 $\delta / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$	
	d_1	d_2	d_3		
A	1.0	/ 1.28	0.14	0.2 μm	5.972
B	1.0	/ 1.43	0.215 μm	0.2 μm	5.532
C	1.0	/ 1.51	0.255 μm	0.25 μm	4.805
D	1.0	/ 1.56	0.28 μm	0.2 μm	4.362
E	1.0	/ 1.78	0.39 μm	0.3 μm	4.572
F	1.0	/ 1.90	0.45 μm	0.2 μm	4.000
G	1.0	/ 2.18	0.59 μm	0.2 μm	4.000
H	1.0	/ 2.34	0.67 μm	0.3 μm	4.452

透過率(イソプロピルアルコール)

6.5 ml/cm²・分・パール

透過率(水) 約8000 l/m²・時間・パール

実施例4

市販のポリエーテルスルホンを実施例1に掲げた溶液混合物に溶かし1.7重量%の溶液とし、外径1.4mm及び壁厚0.2mmを有する中空纖維に成形した。得られた、機械的に非常に安定な中空纖維は最大孔径<0.25mmで水透過率は4000 l/m²・時間・パールであつた。

実施例5

濃化剤8.2%を添加したカブロラクタム1.7重量部及びプロピレンカーボネート8.25重量部中の1.5重量%のポリエーテルスルホン溶液を中空纖維に紡糸した。前記比較的僅少のカブロラクタム成分は纖維の非常に緩慢な安定化を引き起した。約1分の滞留時間の後、初めて該中空纖維は水で抽出できる程度に固化した。

壁断面に非対称構造を有する水透過膜ができて、その透過率は5000 l/m²・時間・パ

141°C及びポリマー高化相の凝固温度90°Cをつきとめることができた。該溶液の大部は細い管に成形した。温いイソプロピルアルコールを使用して抽出の後最大孔径0.60mmでイソプロピルアルコールに対し良好な透過性を有する、開放孔の、多孔性成形体が生成した。

実施例6

連続運転する混合装置中で加圧下(3パール)に分子量434・1.0³を有するポリフッ化ビニリデンからのポリマー溶融物を実施例7による溶剤混合物に約185°Cで溶解した。該2.7重量%の溶液を中空纖維ノズルに導入し液状内部充填物を使用して中空纖維膜を成形し水浴(20°C)中で冷却した。熱誘導相分離により該ポリマー濃厚相の相分離温度及び凝固温度を下回るに従い膜が固化しイソプロピルアルコールで抽出することができた。

内径1.00mm及び壁厚0.25mmの寸法のこうして製造した中空纖維は開放孔の表面であつた。最大孔径は0.47mmであつた。透過率(イソ

ル)であつた。得られた膜の走査形電子顕微鏡写真を第2図に示し、Aは該膜の切断面(X390)、Bは該膜の非対称構造(X5000)、Cは該膜の非対称構造(X5000)を示す。

実施例6

冷いガラス板の上にカブロラクタム6.75重量部、ブチロラクトン21.25重量部及びグリセリン11重量部に溶かしたポリエーテルスルホン1.5重量部からなる約40°Cの温い溶液を塗布した。該溶液を冷却する間に該溶剤は結晶しかくして生成した膜を安定させた。水を使用して抽出した後開放孔の、透過性膜が生成した。

実施例7

加熱できる搅拌槽中で分子量226・1.0³(KYNAR 700)を有するポリフッ化ビニリデン(PVDF)22.5重量%をカブロラクタム、ブチロラクトン及びジオクタルアジベート(重量比18.75:18.75:6.25)からなる溶剤混合物に温度約165°Cで均一に溶かした。該溶液の一部を冷却することにより相分離温度

プロピルアルコールによる)は6.5 ml/cm²・分・パールであつた。

実施例8

エチレン含有量2.9モル%(密度1.218/cm³)を有するエチレン-ビニルアルコール共重合体(Soarnol DT)2.0重量部及びカブロラクタム3.6重量部ならびに分子量600のポリエチレングリコール44重量部を約180°Cで溶解した。160°Cに溶解した該溶液をドクタード支持帯材上に塗布し水浴中で冷却した。該溶液のポリマー高化相の相分離または凝固温度は140°Cまたは115°Cであつた。

60°Cの温水及びイソプロピルアルコールで抽出ならびに引き続いての乾燥の後水にぬれる、開放孔の平面状膜を得ることができた。

該膜による試験では一様な、膜断面にわたりてわづかに非対称の多孔構造が見られた。

実施例10

120°Cでカブロラクタム6.0重量部及びプロピレンカーボネート4.0重量部中のポリエー

テルイミド (Utem 1000) の 1.5 重量の溶液 (約 200℃ で溶解) を平面状膜に成形した。相分離温度 (約 90℃) を下回るに従い水で該膜が凝固し、引き続いて抽出することができた。アルコールで直ぐに透過し得ることのできる、非常に透過性の相違が生成した。

実施例 1-1

カブロラクタム、ブチロラクトン、及びクリセリン (重量比 47:47:6) からの溶剤混合物にポリスルホン (Ultrason 200) 1.5 重量% を搅拌槽中で 150℃ で溶解した。冷却及びガス抜き後室温で透明な、うす黄色の、粘稠な溶液が生成した。リバースロールコーラーで該溶液を支持材上に塗布し平面状膜を水中で凝固させた。生成した該膜は抽出後精密膜過用のための孔径を持つ開放孔構造を示した。

実施例 1-2

カブロラクタム/ブチロラクトン (重量比 2:1) 中のポリエチレンテレフタレート (相対粘度 1.63) の 180℃ で製造した 2.0 重量%

の抽出の後開放孔の膜を得た。該ポリマーの剛性で僅かの伸びで膜になつた。

実施例 1-5 (ポリカーボネート粉末)

ポリカーボネート 1.7 重量% (Bayer 社 Type SCL 2579/3) を 130° でカブロラクタムに溶解した。該溶液を搅拌しながら溶剤の結晶温度約 70° にて注冷却して温水に入れ高巡回搅拌機で生成した膜粒子を抽出した。水中で抽出の後多孔性の粉末を得た。これは作用物質を付着させた後は規制作用物質放出 (規制放出) に特に適している。

4. 断面の簡単な説明

第 1 図は本発明の実施例 1 にエリ製造した中空纖維切断面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真及び第 2 図は実施例 5 の中空纖維切断面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

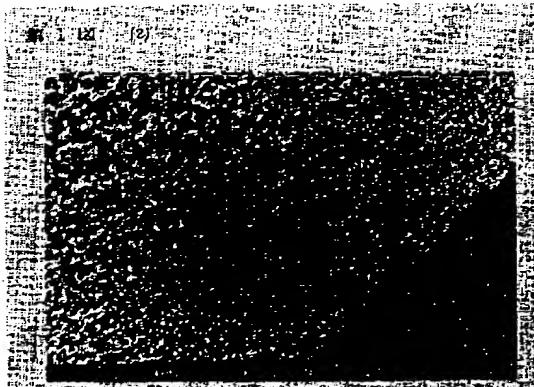
の溶液をガラス板上に塗布し水中で固化した。約 155℃ で均一な溶液の相分離が観測できた。イソプロピルアルコール中で抽出の開放孔の、透過性の安定した膜が得られた。

実施例 1-3

ガラスフラスコにポリアクリロニトリル粉末 1.6 重量%、カブロラクタム 4.2 重量% 及びブチロラクトン 4.2 重量% を秤り取つた。搅拌下に約 80~100℃ で均一な、粘性な溶液が生成し、これを冷却の際約 35~40℃ で相分離によつて凝固した。平面状膜の成形は約 60℃ で行つた。溶液の凝固及び水で溶剤を抽出した後には多孔性膜が生成した。

実施例 1-4

約 120℃ でカブロラクタム 7.6 重量% 及びヒマシ油 2.4 重量% 中の 1.7 重量% のポリメチルメタクリレート溶液 (形式 PMMA-HW 55) をガラス板に塗布し水で固化した (該溶液の相分離温度 90℃; ポリマー濃厚相の凝固温度 60℃)。水及びプロピルアルコール中で溶剤



C 外壁表面 5000:1

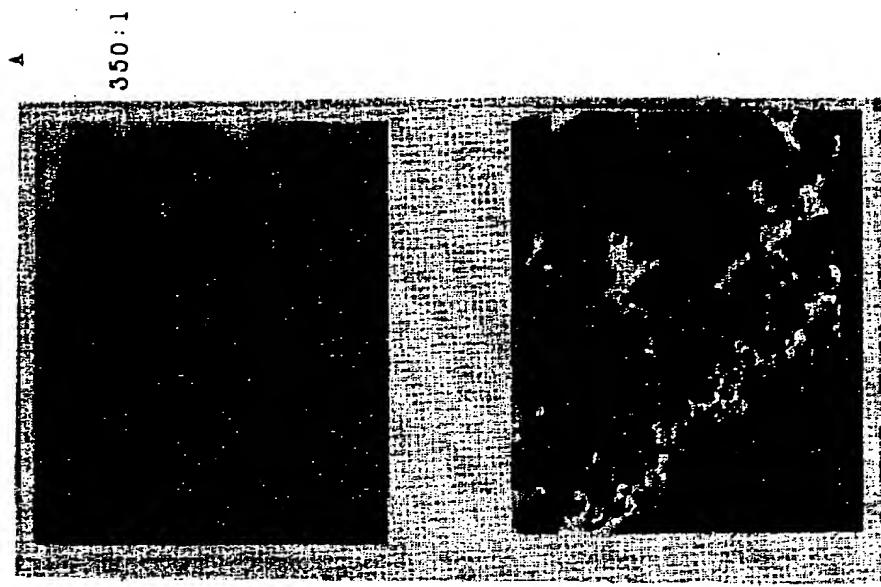


D 内部 5000:1

図面の浮き(内容に変更なし)

第1図 (1)

切削面



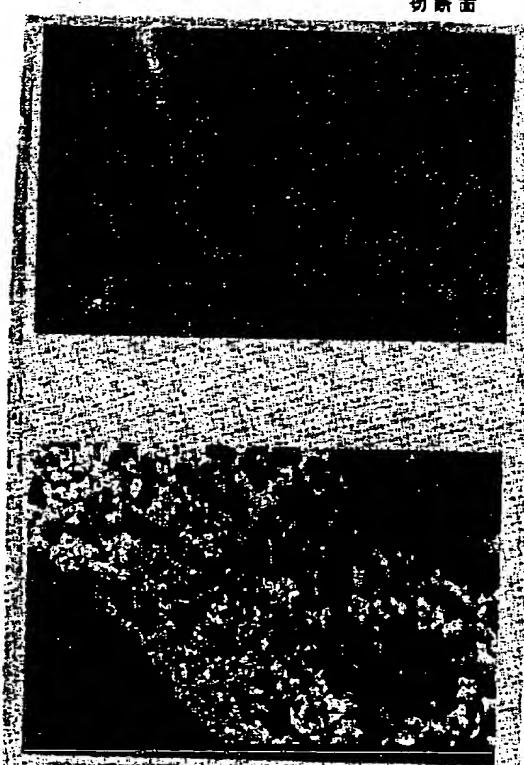
B 内壁表面 5000:1

第1図 (a)



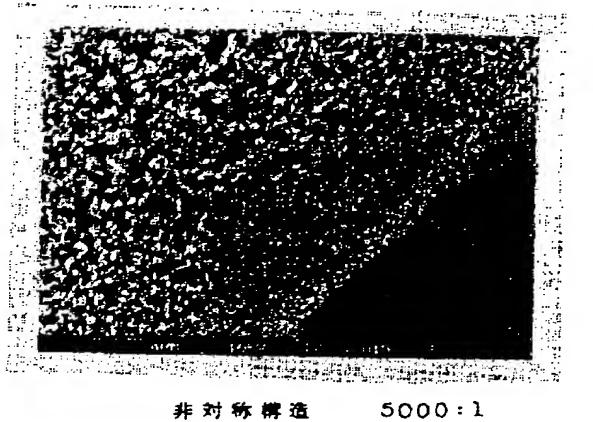
E 外部 5000:1

第2図 (1)



B

第2図 (2)



第1頁の続き

⑤Int. Cl.*	識別記号	序内整理番号
B 01 D	71/16	7824-4D
	71/32	7824-4D
	71/34	7824-4D
	71/38	7824-4D
	71/40	7824-4D
	71/50	7824-4D
	71/64	7824-4D
	71/66	7824-4D
	71/68	7824-4D
D 01 D	5/24	A 8521-4L
D 01 F	6/76	6791-4L
	6/78	6791-4L
	6/94	6791-4L

手 続 换 正 書 (方式)

平成 2 年 1 月 24 日

特許庁長官 聲

1. 事件の表示

平成 1 年 特許第 2,24747 号

2. 発明の名称

微孔性粉末または成形体の製造方法、限外ないし
精密確実の方法及び作用物質放出の規制方法

3. 换正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 アクゾ・エヌ・ヴェー

4. 代理人

住所ア100 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

新東京ビルディング553号 電話(216)5031-5番

氏名 (6181)弁理士 矢野敏雄



5. 换正命令の日付

平成 1 年 12 月 26 日 (発送日)

6. 换正の対象

図面

7. 换正の内容

別紙の通り
但し図面の添書 (内容に変更なし)

右式 (付)